

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C. 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing (day/month/year)</b> 16 August 1999 (16.08.99)	
<b>International application No.</b> PCT/EP98/06907	<b>Applicant's or agent's file reference</b> H 3146 PCT
<b>International filing date (day/month/year)</b> 31 October 1998 (31.10.98)	<b>Priority date (day/month/year)</b> 07 November 1997 (07.11.97)
<b>Applicant</b> LOTH, Helmut et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

28 May 1999 (28.05.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	<b>Authorized officer</b>  Jean-Marie McAdams Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>H 3146 PCT</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 98/06907</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>31/10/1998</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>07/11/1997</b>
Anmelder  <b>HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nichtrecherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
  
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
  
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,
 

☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.  
☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,  

☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.

☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
  
4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.  
☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
  
5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.  
☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
  
6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:  
 Abb. Nr. \_\_\_\_\_
 

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen  
☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.  
☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06907

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09J133/08 C09D133/08 C09D5/34 C09K3/10 C08K5/101  
C08K5/09 C08K5/15

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09J C09D C09K C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 06897 A (BOEGE KAI ; DAUTE PETER (DE); FIES MATTHIAS (DE); HENKEL KGAA (DE);) 7. März 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 20, Zeile 7 - Seite 21, Zeile 20 siehe Seite 13, Zeile 24 - Zeile 28 ---	1-5
A	WO 97 07173 A (HELLENSTEIN KLAUS ; BOEGE KAI (DE); HENKEL KGAA (DE); KLAUCK WOLFGA) 27. Februar 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 26, Zeile 1 - Zeile 15 ---	1-5
A	EP 0 038 295 A (CIBA GEIGY AG) 21. Oktober 1981 siehe Beispiel 8 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Februar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06907

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9606897	A	07-03-1996	DE 4430875 A	27-04-1995
			AU 688382 B	12-03-1998
			AU 7813294 A	08-05-1995
			CA 2174502 A	27-04-1995
			CA 2198773 A	07-03-1996
			CN 1133606 A	16-10-1996
			CZ 9601134 A	17-07-1996
			DE 19531849 A	07-03-1996
			WO 9511284 A	27-04-1995
			EP 0724613 A	07-08-1996
			EP 0778870 A	18-06-1997
			HU 74048 A	28-10-1996
			JP 10505373 T	26-05-1998
			JP 9504045 T	22-04-1997
			PL 314104 A	19-08-1996
			SK 25796 A	09-07-1997
WO 9707173	A	27-02-1997	DE 19531849 A	07-03-1996
			CA 2229216 A	27-02-1997
			EP 0843710 A	27-05-1998
EP 0038295	A	21-10-1981	CA 1165031 A	03-04-1984
			JP 1626665 C	28-11-1991
			JP 2050949 B	05-11-1990
			JP 56151721 A	24-11-1981
			US 4323490 A	06-04-1982

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C09J 133/08, C09D 133/08, 5/34, C09K 3/10, C08K 5/101, 5/09, 5/15</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/24522</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. Mai 1999 (20.05.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/06907 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 31. Oktober 1998 (31.10.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 49 101.4      7. November 1997 (07.11.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> LOTH, Helmut [DE/DE]; Ursulastrasse 17, D-45131 Essen (DE). HELPEN- STEIN, Klaus [DE/DE]; Klosterhofweg 15, D-41199 Mönchengladbach (DE). KLAUCK, Wolfgang [DE/DE]; Dresdener Strasse 12, D-40670 Meerbusch (DE). KLEIN, Johann [DE/DE]; Urdenbacher Acker 20a, D-40593 Düsseldorf (DE). DUHM, Lydia [DE/DE]; Haus-Endt-Strasse 78, D-40593 Düsseldorf (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CA, CN, MX, PL, RU, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> POLYACRYLATE JOINT SEALANTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> POLYACRYLAT-FUGENDICHTUNGSMASSE  <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a joint sealant consisting of the following: an acrylate/acrylonitrile copolymer with 2 to 8 C-atoms in the alcohol component as a binder; fatty substances as plasticisers; fillers and auxiliary agents. Epoxy stearic acid methyl esters in particular can be used as fatty substances and the acrylate/acrylonitrile copolymer can take the form of especially a butyl acrylate/acrylonitrile copolymer. The elasticity (ability to recover) of the inventive joint sealants is considerably improved as a result of the combination of the two materials and they are therefore especially suited to substrates with different heat expansion coefficients.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Es wird eine Fugendichtungsmasse aus einem Acrylat/Acrylnitril-Copolymerisat mit 2 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente als Bindemittel und Fettstoffen als Weichmacher sowie Füllstoffen und Hilfsstoffen beschrieben. Als Fettstoffe ist insbesondere Epoxystearinsäuremethylester und als Acrylat/Acrylnitril-Copolymer insbesondere Butylacrylat/Acrylnitril-Copolymer brauchbar. Durch die Kombination beider Stoffe erhält man Fugendichtungsmassen mit einer sprunghaften Verbesserung der Elastizität (Rückstellvermögen). Daher eignen sie sich insbesondere für Substrate mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### **„Polyacrylat-Fugendichtungsmasse“**

Die Erfindung betrifft eine Polyacrylat-Fugendichtungsmasse auf der Basis eines Polyacrylates als Bindemittel, eines Fettstoffes als Weichmacher, üblicher Füllstoffe und Hilfsmitteln sowie deren Herstellung und Verwendung.

Derartige Polyacrylat-Fugendichtungsmassen sind bekannt. So wird in der WO 97/07173 eine Fugendichtungsmasse aus einem Butylacrylat/Styrol-Copolymeren, Epoxystearinsäuremethylester, Kreide,  $\text{TiO}_2$ , Ammoniak, Netzmittel und Wasser beschrieben (siehe Seite 26). Das Rückstellvermögen beträgt 22 %, wenn man den Prüfkörper um 100 % dehnt und nach 24 Stunden bei Raumtemperatur eine Stunde entspannen läßt. Der E-100-Modul (= Dehn-/Spannungs-Wert bei 100 % Dehnung) beträgt bei Anwendung auf Beton 0,04, auf Holz 0,05, auf PVC 0,015 und auf Aluminium 0,06 N/mm<sup>2</sup>.

In der WO 96/06897 wird eine Zusammensetzung aus einem Homo-Polybutylacrylat und einem Epoxystearinsäuremethylester beschrieben (siehe Seite 21, Beispiel 4). Derartige Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zur Herstellung von pastenförmigen Dichtstoffen wie Fugendichtungsmassen (siehe Seite 13, letzter Absatz).

Derartige Zusammensetzungen sind zwar als Fugendichtungsmasse mit einem niedrigen Anforderungsprofil zu gebrauchen, jedoch nicht als eine plastoelastische oder gar eine elastische Fugendichtungsmassen anzusehen. Dazu ist folgende Voraussetzung notwendig:

Das Rückstellvermögen muß mehr als 40 bzw. mehr als 70 % betragen, entsprechend dem IVD-Merkblatt Nr. 2. Die Messung erfolgt nach der Norm ISO 7389, Methode B, bzw. der DIN 52458.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht darin, hochwertige Fugendichtungsmassen zu finden, die sich nicht nur durch eine hohe Elastizität, sondern auch durch eine universelle Haftung ohne Primer auf den am Bau üblichen Untergründen auszeichnen. Bestimmungsgemäß müssen solche Fugendichtstoffe für den Einsatz im Außenbereich UV – und witterungsstabil sein.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüche zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen aus einer pastösen Masse, die folgende Komponenten enthält:

- A) 10 bis 60 Gew.-% eines Acrylat/Acrylnitril-Copolymeren mit 2 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente als Bindemittel,
- B) 0,2 bis 15 Gew.-% an Fettstoffen als Weichmacher,
- C) 0 bis 70 Gew.-% an Füllstoffen und Pigmenten,
- D) 0,3 bis 5 Gew.-% an Hilfsstoffen und
- E) 5 bis 20 Gew.-% an Wasser.

Die Fugendichtmasse ist dann pastös, wenn die Extrusionsrate höchstens 6000 g/min beträgt und zweckmäßigerweise zwischen 500 g/min bis 4000 g/min liegt. Die Meßtemperatur beträgt 23 °C. Die Meßmethode erfolgt nach der Norm ISO 9048.

Unter einem „Acrylat/Acrylnitril-Copolymeren“ sind Copolymere zu verstehen, die zumindest ein Acrylat und Acrylnitril als Comonomere enthalten. Der Anteil an Acrylnitril liegt im Bereich von 2 bis 15, insbesondere von 4 bis 8 Gew.-%. Der Anteil an Acrylat liegt im Bereich von 85 bis 98, insbesondere von 90 bis 98 Gew.-%. Die einzelnen Comonomeren sind vorzugsweise blockartig in der Hauptkette verteilt. Bevorzugtes Acrylat ist das Butylacrylat. Anstelle von Butylacrylat können auch andere Ester der Acrylsäure eingesetzt werden, wenn ihre Alkoholkomponente 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome enthält.

Das Acrylat/Acrylnitril-Copolymer kann noch weitere Comonomere in geringen Mengen enthalten, um spezielle Effekte zu erzielen. Zur Haftverbesserung eignen sich z.B. olefinisch ungesättigte, hydrolysierbare Siliciumverbindungen wie z.B.

Vinyltrialkoxysilan, wobei als Alkoxygruppe Reste wie Methoxy, Ethoxy, Methoxyethylen, Ethoxyethylen, Methoxypropylenglykolther bzw. Ethoxypropylenglykolether dienen. Zur Steuerung der Fließgrenze können gegebenenfalls Regulatoren eingesetzt werden, z.B. wasserlösliche Monomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid bzw. -methacrylamid.

In den Dispersionen dürfen nicht Monomere enthalten sein, die geeignet sind, eine chemische Vernetzung herbeizuführen, sei es innerhalb der Dispersion selbst oder durch Hinzufügen von weiteren Hilfsstoffen wie z.B. die Kombination von einpolymerisierten Carboxylgruppen in Verbindung mit einem wasserlöslichen Zinktetraminkomplex oder ein einpolymerisiertes, hydrolysierbares Monomer wie Glycidylacrylat bzw. -methacrylat.

Die geeigneten Acrylat/Acrylnitril-Copolymere werden vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

Der Anteil an Acrylat/Acrylnitril-Copolymeren in der Fugendichtungsmasse liegt im Bereich von 10 bis 60, insbesondere von 15 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Fugendichtungsmasse insgesamt.

Unter „Fettstoffen“ sind Fettsäuren, Fettalkohole und deren Derivate zu verstehen. Im allgemeinen ist ihr Molekulargewicht größer als 100, insbesondere größer als 200. Die obere Grenze ist 20 000, vorzugsweise 300 bis 1 500. Die Fettstoffe werden in Mengen von 0,2 bis 15, vorzugsweise von 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt.

Unter „Fettsäuren“ werden Säuren verstanden, die eine oder mehrere Carboxyl-Gruppen (-COOH) enthalten. Die Carboxyl-Gruppen können mit gesättigten, ungesättigten, unverzweigten oder verzweigten Alkyl-Resten mit mehr als 8, insbesondere mehr als 12 C-Atomen verbunden sein. Sie können neben -OH, -SH, -C = C-, -COOH, Amino-, Säureanhydrid-Gruppen oder Epoxidgruppen weitere Gruppen wie Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Urethan- und Harnstoffgruppen enthalten. Bevorzugt werden jedoch Carbonsäuren wie native Fettsäuren oder Fettsäuregemische, Dimerfettsäuren und Trimerfettsäuren.

Konkrete Beispiel für die Fettsäuren sind neben den gesättigten insbesondere die ein- oder mehrfach ungesättigten Säuren Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Eruca-, Rincinol-, Hydroxymethoxystearin-, 12-Hydroxystearin-, Linol-, Linolen- und Gadoleinsäure.

Als Fettsäuren können auch verwendet werden Produkte, die aus der Guerbetisierung von linearen gesättigten oder ungesättigten Fettalkoholen mit anschließender Oxidation resultieren. Als Beispiele seien genannt: 2-Ethylhexansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Hexadecyl-C<sub>20</sub>-säure oder Gemische davon.

Außerdem kommt auch Isostearinsäure als Nebenprodukt der Dimerisierung von Fettsäuren in Frage.

Neben den in der Natur vorkommenden Fettsäuren können auch Polyhydroxyfettsäuren eingesetzt werden. Diese können z.B. durch Epoxidation ungesättigter Fette und Öle oder Ester von Fettsäuren mit Alkoholen, Ringöffnung mit H-aktiven Verbindungen wie z.B. Alkoholen, Aminen und Carbonsäuren und anschließende Verseifung hergestellt werden. Die als Ausgangsmaterial benötigten Fette oder Öle können sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs sein oder gegebenenfalls gezielt auf petrochemischem Weg synthetisiert werden.

Die Fettsäuren können auch von Öl- und Fett-basierten Rohstoffen abgeleitet sein, wie sie z.B. durch En-Reaktionen, Diels-Alder-Reaktionen, Umesterungen, Kondensationsreaktionen, Pfropfung (z.B. mit Maleinsäureanhydrid oder Acrylsäure usw.) und Epoxidierungen zugänglich sind. Als Beispiele hierfür seien genannt: a) Epoxide ungesättigter Fettsäuren wie Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Petroselin-, Eruca-, Linol-, Linolen, Gadoleinsäure, b) Umsetzungsprodukte ungesättigter Fettsäuren mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacrylsäure oder Acrylsäure, c) Kondensationsprodukte von Hydroxycarbonsäuren wie Ricinolsäure oder 12-Hydroxystearinsäure und Polyhydroxycarbonsäuren.

Nicht alle der oben beschriebenen Fettsäuren sind bei Raumtemperatur stabil. Falls notwendig, können daher für die erfindungsgemäße Verwendung Derivate der obengenannten Fettsäuren wie Ester oder Amide eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Ester oder Partialester der obengenannten Fettsäuren mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen verwendet. Unter „Alkoholen“ sind Hydroxyl-Derivate von aliphatischen und alicyclischen gesättigten, ungesättigten, unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffen zu verstehen. Hierzu gehören neben einwertigen Alkoholen auch die aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannten niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel bzw. Vernetzer mit Hydroxylgruppen. Konkrete Beispiele aus dem niedermolekularen Bereich sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Decanol, Octadecanol, 2-Ethylhexanol, 2-Octanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol, Tetramethylenglykol, Butylenglykol-2,3, Hexamethylendiol, Octamethylendiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, Guerbetalkohol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Hexantriol-(1,2,6), Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Sorbit, Formit, Methylglycosid, Butylenglykol, die zu Alkoholen reduzierten Dimer- und Trimer-Fettsäuren. Von Kollophoniumharzen abgeleitete Alkohole wie Abietylalkohol können ebenfalls für die Veresterung verwendet werden.

Anstelle der obengenannten Alkohole können auch OH-haltige tertiäre Amine, Polyglycerin oder teilweise hydrolysierte Polyvinylester verwendet werden.

Außerdem können zur Oligomerisierung Polycarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, 1,11-Undecandisäure, 1,12-Dodecandisäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure oder Dimerfettsäure, Trimerfettsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure. Bevorzugt wird Adipinsäure verwendet.

Beispiele für geeignete Ester sind neben den teilweise verseiften Fetten, wie Glycerinmonostearat, vorzugsweise die natürlichen Fette und Öle von Raps (neu) und (alt), Sonnenblumen, Soja, Lein, Ricinus, Kokosnüssen, Ölpalmen, Ölpalmkernen und Ölbäumen und deren Methylester. Bevorzugte Fette und Öle sind z.B. Rindertalg mit einer Kettenverteilung von 67 % Ölsäure, 2 % Stearinsäure, 1 % Heptadecansäure, 10 % gesättigte Säuren der Kettenlänge C12 bis C16, 12 % Linolsäure und 2 % gesättigte Säuren mit < C18 Kohlenstoffatomen oder z.B. das Öl der neuen Sonnenblume (NSb) mit einer Zusammensetzung von ca. 80 % Ölsäure, 5 % Stearinsäure, 8 % Linolsäure und ca. 7 % Palmitinsäure. Selbstverständlich können z.B. auch die entsprechenden Epoxide und Umsetzungsprodukte mit Maleinsäureanhydrid verwendet werden. Weitere Beispiele sind partiell und vollständig dehydratisiertes Ricinöl, partiell acetyliertes Ricinusöl, Ringöffnungssprodukte von epoxidiertem Sojaöl mit Dimerfettsäure.

Außerdem können Fettsäureester und ihre über Epoxidation zugänglichen Derivate verwendet werden. Als Beispiel für derartige Ester seien genannt: Sojafettsäuremethylester, Leinölfettsäuremethylester, Ricinolsäuremethylester, Epoxystearinsäuremethylester, Epoxystearinsäure-2-ethylhexylester. Von den Glyceriden werden die Triglyceride bevorzugt, z.B. Rüböl, Leinöl, Sojaöl, Ricinusöl, partielle und vollständig dehydratisierte Ricinusöle, partiell acetyliertes Ricinusöl, Sojaölepoxid, Leinölepoxid, Rübölepoxid, epoxiertes Sonnenblumenöl.

Vorzugsweise werden mit Nucleophilen ringgeöffnete epoxidierte Triglyceride ungesättigter Fettsäuren eingesetzt werden. Unter Nucleophilen sind Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan, Amine wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Ethylendiamin oder Hexamethyldiamin oder Carbonsäuren wie z.B. Essigsäure, Dimerfettsäure, Maleinsäure, Phthalsäure oder ein Gemisch von Fettsäuren mit 6 bis 36 C-Atomen zu verstehen.

Die Fette und Öle (Triglyceride) können sowohl in nativer Form als auch nach thermischer und/oder oxidativer Behandlung bzw. die über Epoxidation oder über die Addition von Maleinsäureanhydrid bzw. Acrylsäure zugänglichen Derivate



eingesetzt werden. Konkrete Beispiele sind: Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Ricinusöl, partiell und vollständig dehydratisierte Ricinusöl, partiell acetylierte Ricinusöle, Sonnenblumenöl, Leinöl, Standöle, geblasene Öle, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Leinöl, Rapsöl, Kokosöl, Palmkernöl und Talge.

Als Derivate können auch Amide der obengenannten Fettsäuren verwendet werden. Diese können durch Umsetzung mit primären und sekundären Aminen oder Polyaminen erhalten werden, z.B. mit Monoethanolamin, Diethanolamin, Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, Ammoniak.

Unter „Fettalkoholen“ werden Verbindungen verstanden, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten. Die Hydroxylgruppen können mit gesättigten, ungesättigten, unverzweigten oder verzweigten Alkylresten mit mehr als 8, insbesondere mehr als 12 C-Atomen verbunden sein. Sie können neben den z.B. für die spätere Umsetzung mit Alkylenoxiden notwendigen  $-SH$ ,  $-C=C-$ ,  $-COOH$ , Amino-, Säureanhydrid-Gruppen oder Epoxid-Gruppen weitere Gruppen enthalten, z.B. Ether-, Ester-, Halogen-, Amid-, Amino-, Harnstoff- und Urethan-Gruppen. Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäße Fettalkohole sind: Ricinoleylalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol, Erucylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol, Dimerdiol (= Hydrierungsprodukt des Dimerfettsäuremethylesters).

Eingesetzt werden können auch verzweigte Alkohole, sogenannte Guerbetalkohole, die sich aus der Kondensation von linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen ergeben. Beispiele hierfür sind: 2-Ethylhexanol, 2-Butyloctanol, 2-Hexyldecanol, 2-Tetradecyloctandecanol, 2-Hexadecyl- $C_{20}$ -alkohol, außerdem auch Isostearylalkohol sowie Gemische, die sich aus der Guerbetisierung technischer Alkohole ergeben.

Als Derivate der Fettalkohole können symmetrische und unsymmetrische Ether und Ester mit Mono- oder Polycarbonsäuren eingesetzt werden. Unter Monocarbonsäuren versteht man Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-,

Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon-, Caprin-, Undecan-, Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Nonadecan-, Arachin-, Behen-, Lignocerin-, Cerotin- und Melissinsäure. Polycarbonsäuren sind z.B. Oxalsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Gleichzeitig können als Carbonsäure auch die oben beschriebenen Fettsäuren eingesetzt werden, wie z.B. Ölsäureoleylester. Obige Beispiele zeigen, daß auch Ester von Fettalkoholen und Fettsäuren unter den Begriff „Fettstoffe“ fallen.

Die Fettalkohole können auch verethert sein, insbesondere mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Alkylpolyglykoside und Dimerdiolether.

Besonders bevorzugte Fettstoffe sind Fettsäureester, insbesondere Epoxystearinsäuremethylester.

Vorzugsweise werden nur Fettstoffe als Weichmacher verwendet, insbesondere keine Polyalkylenoxide und/oder deren fettchemische Derivate. Es können aber auch sonst übliche Weichmacher zusätzlich zu den Fettstoffen eingesetzt werden.

Füllstoffe dienen einerseits dazu, Bindemittelkosten zu sparen und andererseits wird die technische Verwendbarkeit verbessert. Bei den Fugendichtstoffen können durch geschickte Wahl eines Füllstoffs oder Füllstoffgemisches Oberflächentack, Volumenschwund, Haftung sowie das mechanische Verhalten der erhärteten Masse positiv beeinflußt werden. Als Füllstoffe bzw. Pigmente kommen in Frage: Kreide, Schwerspat, Kaolin, Ruß, Gips, Aerosil, Kieselgel, Kaoline, Talkum, Graphit, Metalloxide von Aluminium, Eisen, Zink, Titan, Chrom, Kobalt, Nickel, Mangan etc., gegebenenfalls als Mischoxide, Chromate, Molybdate, Carbonate, Silikate, Aluminate, Sulfate, native Fasern, Cellulose, Holzspäne, Phthalocyanine und Quarzmehl. Bevorzugte Füllstoffe bzw. Pigmente sind: Calciumcarbonat, Bariumsulfat und Titandioxid. Die Füllstoffe und Pigmente werden in einer Menge von 0 bis 70, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% zugesetzt, bezogen auf die Fugendichtungsmasse insgesamt.

Die Hilfsstoffe dienen dazu, je nach Einsatzgebiet, spezielle Effekte zu erzielen. Darunter fallen z.B. Antioxidantien, Benetzungshilfsmittel und Fungizide wie z.B.

Isothiazolinonderivate, Konservierungsmittel, Entschäumer, Filmbildungsmittel, Geruchsstoffe, Wasser, Haftvermittler, Lösungsmittel, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Verlaufshilfsmittel, Harze, Tackifier, Viskositätsregulatoren, Dispergierhilfsmittel (z.B. Na- oder Ammoniumsalz von Polyacrylsäure), Emulgatoren (z.B. Alkyletherphosphate und Sulfosuccinate) und Verdickungsmittel (z.B. MC, HEG). Diese Hilfsstoffe werden in einer Menge von 0,3 bis 5, vorzugsweise von 1 bis 2,5 Gew.-% zugesetzt, bezogen auf die Fugendichtungsmasse insgesamt.

Als Viskositätsregulatoren kommen in Frage: z.B. Celluloseether, gehärtetes Ricinusöl und hochdisperse Kieselsäuren sowie ionische und nichtionische Verdickungsmittel, wie z.B. Polyacrylsäure und assoziative Verdicker.

Das Wasser kann zusammen mit anderen Komponenten zugesetzt werden, z.B. in Form einer wässrigen Dispersion des Bindemittels oder aber für sich alleine. Es ist in einer Menge von 5 bis 20, insbesondere von 10 bis 15 Gew.-% vorhanden, bezogen auf die Fugendichtungsmasse insgesamt.

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Fugendichtungsmasse aus den obengenannten Komponenten folgendermaßen zusammengesetzt:

- A) 10 bis 60, insbesondere 15 bis 60 Gew.-% an Acrylat/Acrylnitril-Copolymeren mit 2 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente als Bindemittel,
- B) 0,2 bis 15, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% an Fettstoffen als Weichmacher,
- C) 0 bis 70, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% an Füllstoffen und Pigmenten,
- D) 0,3 bis 5, insbesondere 1 bis 2,5 Gew.-% an Hilfsstoffen und
- E) 5 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Gew.-% an Wasser.

Die Gew.-% beziehen sich auf die fertige Fugendichtungsmasse.

Die erfindungsgemäße Fugendichtungsmasse wird im allgemeinen folgendermaßen aus den Ausgangsstoffen hergestellt: Die Zugabe des erfindungsgemäßen Weichmachers zum Bindemittel kann nach, während oder vor der Polymerisation erfolgen. Die Formulierungen werden in der Regel so hergestellt, daß das Bindemittel bzw. die Bindemittel-Dispersion vorgelegt wird. Dann werden die anderen Bestandteile unter Rühren (gegebenenfalls unter erhöhter Temperatur) zugegeben. Zum Schluß wird durch Zugabe von Wasser die gewünschte Viskosität eingestellt.

Die erhaltene pastöse Masse trocknet nach der Applikation zu einem plastoelastischen oder elastischen Fugen-Dichtstoff nach DIN 52458 aus.

Die erfindungsgemäßen Fugendichtungsmassen zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften wie Dehnung, Gesamtverformung, Dehnspannungswert bei 100 % Dehnung und vor allem Elastizität aus.

Die Dehnung wurde nach ISO 8339 bestimmt.

Der Dehnspannungswert bei 100 % Dehnung wurde nach ISO 8339 bestimmt.

Die Elastizität wurde nach ISO 7389, Methode B bestimmt.

Bereits bei einem Zusatz von nur 0,2 Gew.-% an Fettstoff steigt die Elastizität auf 37 %, bei einem Zusatz von 1 Gew.-% steigt sie auf 80 % und bei einem Zusatz

von 4 Gew.-% liegt die Elastizität schließlich bei 92 %. D.h., die Elastizität erhöht sich nicht linear, sondern sprunghaft im Bereich von 0,2 bis 1,0 Gew.-% und steigt dann nur noch langsam bei weiterem Zusatz des erfindungsgemäßen Weichmachers an. Daher eignet sich die erfindungsgemäße Fugendichtungsmasse vor allem, wenn die Substrate ein unterschiedliches elastisches Verhalten oder unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten haben.

Der Elastizitäts-Modul sinkt erwartungsgemäß mit der Menge des zugesetzten Weichmachers von  $0,17 \text{ N/mm}^2$  bei 0 % Zusatz des Weichmachers auf  $0,13 \text{ N/mm}^2$  bei 2 Gew.-% Zusatz des erfindungsgemäßen Weichmachers und auf  $0,11 \text{ N/mm}^2$  beim Zusatz von 4 Gew.-% des erfindungsgemäßen Weichmachers. Der Modul wird also nahezu linear herabgesetzt.

Durch die erfindungsgemäße Kombination von Bindemittel und Weichmacher ist es also möglich, zu hochwertigen Fugendichtungsmassen zu kommen, und zwar ausgehend von preiswerten Ausgangsstoffen.

Weitere Vorteile sind: universelle Haftung ohne Primer, Witterungs- und Alterungsstabilität, sehr geringer Volumenschwund, hohe Standfestigkeit und sehr gute Verarbeitbarkeit.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen erläutert:

**Beispiel 1****A) Ausgangsstoffe**

- a) 30 Gew.-% Butylacrylat/Acrylnitril-Copolymerisat mit ca. 6 % an Acrylnitril (Primal 3362; 62 %ige wäßrige Dispersion),
- b) 0 bis 4 Gew.-% Epoxystearinsäuremethylester,
- c) 60 Gew.-% Pigmente / Füllstoffe, nämlich TiO<sub>2</sub>, Kreide und Polysiobutylen,
- d) 1 bis 1,5 Gew.-% Dispergier- und Stabilisier-Hilfsmittel,
- e) 1 bis 1,5 Gew.-% Verdicker, nämlich Celluloseether und Ammoniumsalze der Polyacrylsäure,
- f) Rest Wasser.

**B) Herstellung der Fugendichtmassen**

Bindemittel, Hilfsstoffe und Weichmacher werden vorgelegt und homogenisiert. Auf diese Mischung werden die Füllstoffe gegeben. Die einzelnen Rohstoffe werden in einem Planetenmischer innerhalb 45 Minuten intensiv gemischt, evakuiert und in handelsübliche Kunststoffkartuschen abgefüllt. Nach Lagerung in den Kartuschen wird die Fugendichtmasse anwendungstechnisch untersucht.

**C) Untersuchung der Fugendichtungsmassen**

Die Fugendichtungsmassen wurden entsprechend den gültigen Normen für Fugendichtungsmassen auf eloxiertem Aluminium untersucht (siehe ISO 11600). Dazu wurden die folgenden Normen herangezogen:

Standfestigkeit: ISO 7390

Verarbeitbarkeit: ISO 9048

Haft-Dehnverhalten: ISO 8339

Rückstellvermögen: ISO 7389

Entsprechende Effekte wurden auch auf Beton erhalten.

**D) Ergebnisse**

In der folgenden Tabelle 1 sind steigende Weichmacherkonzentrationen den Rückstellvermögen gegenübergestellt. Die Prüfdehnung betrug 100 %. Alle Vergleichsmuster mit Acronal 3496 X, einem Styrol-Butylacrylat-Copolymeren mit ca. 29 % an Styrol, ca. 60 % an Butylacrylat und ca. 5 % an Acrylsäure, zeigten während der Messung und bei der anschließenden Lagerung Adhäsions- und Kohäsionsrisse, so daß ein Rückstellvermögen nicht bestimmbar ist. Die Werte für die erfindungsgemäß hergestellte Zubereitung sind in der Spalte Primal 3362 aufgeführt.

**Tabelle 1**

Weichmacher- konzentration	Acronal 3496 X %	Primal 3362 %
0 %	nicht meßbar <sup>1)</sup>	40
1 %	nicht meßbar <sup>1)</sup>	82
2 %	nicht meßbar <sup>1)</sup>	87
3 %	nicht meßbar <sup>1)</sup>	89
4 %	nicht meßbar <sup>1)</sup>	92

<sup>1)</sup> wegen Kohäsions- bzw. Adhäsionsfehlern.

In der Tabelle 2 sind die Dehn-Spannungswerte (Bruchmodul und Bruchdehnung) aufgeführt.

**Tabelle 2**

Weichmacher- gehalt	Primal 3362		Acronal 3496X	
	N/mm <sup>2</sup>	(%)	N/mm <sup>2</sup>	(%)
0 %	0,17	175	/	/
1 %	0,15	190	/	/
2 %	0,14	200	/	/
3 %	/	/	0,09	100
4 %	0,13	230	0,08	120

Vergleicht man die erfindungsgemäße Formulierung mit dem Vergleichsbeispiel, dann beträgt das Rückstellvermögen > 70 % einerseits gegenüber einem nicht meßbaren Rückstellvermögen andererseits. Die Bruchdehnung ist doppelt so hoch; der Bruchmodul ist um bis zu 50 % erhöht.



## Patentansprüche

1. Polyacrylat-Fugendichtungsmasse, enthaltend folgende Komponenten
  - A) 10 bis 60 Gew.-% an Acrylat/Acrylnitril-Copolymeren mit 2 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente als Bindemittel,
  - B) 0,2 bis 15 Gew.-% an Fettstoffen als Weichmacher,
  - C) 0 bis 70 Gew.-% an Füllstoffen und Pigmenten,
  - D) 0,3 bis 5 Gew.-% an Hilfsstoffen und
  - E) 5 bis 20 Gew.-% an Wasser,so daß eine pastöse Masse entsteht.
2. Fugendichtungsmasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Acrylat/Acrylnitril-Copolymeres aus 85 bis 98 Gew.-% an Acrylat und 2 bis 15 Gew.-% an Acrylnitril, jeweils bezogen auf den Gesamtcomonomergehalt.
3. Fugendichtungsmasse nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Fettsäureester, insbesondere Epoxystearinsäuremethylester.
4. Herstellung der Fugendichtungsmasse nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Fettstoff dem Acrylat/Acrylnitrilcopolymerisat vor, bei oder nach seiner Herstellung zusetzt, insbesondere einer wäßrigen Dispersion des Acrylat/Acrylnitril-Copolymerisates.
5. Verwendung der Fugendichtungsmasse nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche bei Substraten mit unterschiedlichem elastischen Verhalten oder unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06907

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09J133/08 C09D133/08 C09D5/34 C09K3/10 C08K5/101  
C08K5/09 C08K5/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09J C09D C09K C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 06897 A (BOEGE KAI ; DAUTE PETER (DE); FIES MATTHIAS (DE); HENKEL KGAA (DE);) 7 March 1996 cited in the application see page 20, line 7 - page 21, line 20 see page 13, line 24 - line 28 ---	1-5
A	WO 97 07173 A (HELLENSTEIN KLAUS ; BOEGE KAI (DE); HENKEL KGAA (DE); KLAUCK WOLFGA) 27 February 1997 cited in the application see page 26, line 1 - line 15 ---	1-5
A	EP 0 038 295 A (CIBA GEIGY AG) 21 October 1981 see example 8 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 1999

Date of mailing of the international search report

26/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06907

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9606897	A	07-03-1996	DE 4430875 A	27-04-1995
			AU 688382 B	12-03-1998
			AU 7813294 A	08-05-1995
			CA 2174502 A	27-04-1995
			CA 2198773 A	07-03-1996
			CN 1133606 A	16-10-1996
			CZ 9601134 A	17-07-1996
			DE 19531849 A	07-03-1996
			WO 9511284 A	27-04-1995
			EP 0724613 A	07-08-1996
			EP 0778870 A	18-06-1997
			HU 74048 A	28-10-1996
			JP 10505373 T	26-05-1998
			JP 9504045 T	22-04-1997
			PL 314104 A	19-08-1996
			SK 25796 A	09-07-1997
WO 9707173	A	27-02-1997	DE 19531849 A	07-03-1996
			CA 2229216 A	27-02-1997
			EP 0843710 A	27-05-1998
EP 0038295	A	21-10-1981	CA 1165031 A	03-04-1984
			JP 1626665 C	28-11-1991
			JP 2050949 B	05-11-1990
			JP 56151721 A	24-11-1981
			US 4323490 A	06-04-1982

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09J133/08 C09D133/08 C09D5/34 C09K3/10 C08K5/101  
C08K5/09 C08K5/15

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09J C09D C09K C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 06897 A (BOEGE KAI ;DAUTE PETER (DE); FIES MATTHIAS (DE); HENKEL KGAA (DE);) 7. März 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 20, Zeile 7 - Seite 21, Zeile 20 siehe Seite 13, Zeile 24 - Zeile 28 ---	1-5
A	WO 97 07173 A (HELLENSTEIN KLAUS ;BOEGE KAI (DE); HENKEL KGAA (DE); KLAUCK WOLFGA) 27. Februar 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 26, Zeile 1 - Zeile 15 ---	1-5
A	EP 0 038 295 A (CIBA GEIGY AG) 21. Oktober 1981 siehe Beispiel 8 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Februar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06907

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9606897 A	07-03-1996	DE 4430875 A	27-04-1995
		AU 688382 B	12-03-1998
		AU 7813294 A	08-05-1995
		CA 2174502 A	27-04-1995
		CA 2198773 A	07-03-1996
		CN 1133606 A	16-10-1996
		CZ 9601134 A	17-07-1996
		DE 19531849 A	07-03-1996
		WO 9511284 A	27-04-1995
		EP 0724613 A	07-08-1996
		EP 0778870 A	18-06-1997
		HU 74048 A	28-10-1996
		JP 10505373 T	26-05-1998
		JP 9504045 T	22-04-1997
		PL 314104 A	19-08-1996
		SK 25796 A	09-07-1997
WO 9707173 A	27-02-1997	DE 19531849 A	07-03-1996
		CA 2229216 A	27-02-1997
		EP 0843710 A	27-05-1998
EP 0038295 A	21-10-1981	CA 1165031 A	03-04-1984
		JP 1626665 C	28-11-1991
		JP 2050949 B	05-11-1990
		JP 56151721 A	24-11-1981
		US 4323490 A	06-04-1982

# VERTRAG ÜBER

# INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

REC'D 01 FEB 2000

## INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts H 3146 PCT (Dr.Ma/Ge)	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/06907	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/10/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 07/11/1997
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09J133/08		
Anmelder HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

### 3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  28/05/1999	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  28.01.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Hoffmann, K  Tel. Nr. +49 89 2399 8419 

THIS PAGE BLANK (USPTO)



**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-14                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-5                      ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:  
☐ Ansprüche,                Nr.:  
☐ Zeichnungen,              Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen**

**sieh Beiblatt**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VIII. Bestimmt Bemerkung n zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Punkt V:**

Die Anmeldung betrifft eine pastöse Masse aus einem Acryl/Acrylnitril-Copolymeren, einem Fettstoff, gegebenenfalls Füllstoffen, Pigmenten und sonstigen Hilfsstoffen sowie 5 bis 20 Gew.% Wasser. Die Masse dient als Fugendichtungsmasse.

Die EP 0 038 295 A offenbart im Beispiel 8 eine 30%ige wäßrige Emulsion aus einem Acrylat/Acrylnitril-Copolymeren und einem Fettstoff, die zweifellos nicht als Fugendichtungsmasse verwendbar ist. Gegenüber diesem Dokument und dem sonstigen bekanntgewordenen Stand der Technik ist der Gegenstand des Anspruchs 1 als neu anzusehen.

Nächstliegender Stand der Technik ist die WO 97 07173 A. Dieses Dokument offenbart Fugendichtungsmassen aus einem Styrol/Butylacrylat-Copolymer und einem Fettstoff. Die Anmelderin hat gezeigt, daß gegenüber diesen Massen die anmeldungsgemäßen Produkte ein verbessertes Rückstellvermögen zeigen (Tabelle 1). Dieser Effekt ist aus dem Dokument oder dem sonstigen im Recherchenbericht genannten Stand der Technik nicht ableitbar. Der Anwendungsgegenstand dürfte somit auch auf einer erfinderischen Tätigkeit beruhen.

**Punkt VIII:**

1. Anspruch 1 ist nicht in Übereinstimmung mit Seite 2, Zeilen 19 bis 24 der Beschreibung, wonach der Anteil an Acrylnitril im Copolymer 2 bis 15 Gew. % beträgt.
2. Der Ausdruck "Fettstoff" ist nicht geeignet, um den Weichmacher der Komponente B) eindeutig zu kennzeichnen. Gemäß Seite 3, Zeile 18 handelt es sich bei dem Fettstoff um Fettsäuren, Fettalkohole und deren Derivate. Ferner ist aus der Anmeldung klar, daß niedere Fettsäuren mit 1 bis 7 C-Atomen im Alkylrest nicht verwendet werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# Translation

## PATENT COOPERATION TREATY

# PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

6

Applicant's or agent's file reference H 3146 PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/06907	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 31 October 1998 (31.10.98)	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 07 November 1997 (07.11.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09J 133/08		
Applicant HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priority</li> <li>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</li> <li>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</li> </ul>	

Date of submission of the demand 28 May 1999 (28.05.99)	Date of completion of this report 28 January 2000 (28.01.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/06907

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-14, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-5, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-5	<b>YES</b>
	Claims		<b>NO</b>
Inventive step (IS)	Claims	1-5	<b>YES</b>
	Claims		<b>NO</b>
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	<b>YES</b>
	Claims		<b>NO</b>

**2. Citations and explanations**

The application pertains to a pasty composition formed of an acrylic/acrylonitrile copolymer, a fatty substance, optionally fillers, pigments and other auxiliaries and 5-20% water by weight. The composition is used as a joint sealant.

EP-A-0 038 295 (D2) discloses (Example 8) a 30% aqueous emulsion of an acrylate/acrylonitrile copolymer and a fatty substance that certainly cannot be used as a joint sealant. The subject matter of Claim 1 should be considered novel over D2 and the other disclosed prior art.

WO-A-97/07173 (D1), which represents the closest prior art, discloses a joint sealant composition formed of a styrene/butyl acrylate copolymer and a fatty substance. The applicant has shown that, compared with these compositions, the claimed products exhibit improved retroactivity (Table 1). This effect cannot be deduced from either D1 or the other prior art indicated in the search report. The claimed subject matter should therefore also involve an inventive step.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**VIII Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Claim 1 is inconsistent with the description (page 2, lines 19-24), according to which the proportion of acrylonitrile in the copolymer is 2-15% by weight.
2. The expression "fatty substance" does not clearly characterize the plasticizer (constituent B). As per page 3, line 18, the expression comprises fatty acids, fatty alcohols and derivatives thereof. Further, the application states that lower fatty acids containing 1-7 carbon atoms in the alkyl residue are not used.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## Polystyrene Binders

This invention relates to binders based on homopolymers or copolymers of styrene, to their production and to their use for bonding, coating and sealing.

5 Binders in the context of the invention are substances which are capable of bonding or firmly adhering to substrates of the same or different types. They are generally based on substances, especially polymers, which set chemically or physically. Physical setting consists in solidification from the melt or in the drying of an aqueous or organic solution or dispersion. The substances or rather polymers are generally modified by additives in such a  
10 way that they are more suitable for bonding, adhesive sealing and coating. Corresponding additives are, for example, resins, plasticizers, solvents, fillers, pigments, accelerators, stabilizers and dispersants. Accordingly, the adhesives, sealing compounds and coating compounds are based on correspondingly modified binders.

15 Plasticizers are added to improve the plasticity or to reduce the hardness of adhesives, sealing compounds and coating compositions. Plasticizers are liquid or solid, generally inert organic substances of low vapor pressure. According to general expert knowledge (see Habenicht, Gerd: **"Kleben: Grundlagen, Technologie-Anwendungen"**, 2nd Edition, 1990,  
20 page 100), the disadvantage of plasticizer-containing adhesive layers lies in their impaired ageing and adhesion properties and in the reduced strengths of the adhesive layer and in its tendency to creep and migrate. Accordingly, well-balanced consideration has to be given to the priorities between plasticity on the one hand and strength of the other hand. In **"Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie"**, the use of plasticizers is also  
25 described under the keyword "Weichmacher (Plasticizer)" (see pages 371 to 377, Vol. 24, 4th Edition, 1983).

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Corresponding compositions of polystyrene and plasticizers are known. Thus, **US 4,869,934** describes a composition for the smoothing, cleaning and coating of floors which consists, for example, of the following components: 31.2 parts by weight of a copolymer of butyl methacrylate, methacrylic acid, methyl methacrylate and styrene in a ratio of 10:18:52:20, 1.6 parts by weight of the permanent plasticizer  $(\text{BuOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{PO}$  and 7.0 parts by weight of the volatile plasticizer  $\text{Me}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{OH}$  and around 48 parts by weight of water. This known composition has the disadvantage that the volatile plasticizers at least pollute the environment or are even toxic.

The product "Plastilit 3060" is described in **BASF's Technical Information Pamphlet TI/ED 1115 d-1 of January 1984**. This product is a polypropylene glycol alkylphenyl ether which is used as a plasticizer for polymer dispersions, more especially for polyacrylates. The polymers specifically mentioned include a copolymer of styrene and butyl acrylate and a copolymer of ethyl acrylate, ethyl hexyl acrylate and acrylonitrile. Corresponding compositions may be used, for example, as sealing compounds with rapid skin formation after application, with relatively little post-curing and with better elongation behavior at low temperatures. In addition, they form with fillers paste-like tile adhesives which combine high tensile strengths with high elasticity. The plasticizer has an elasticizing effect on the copolymer without significantly impairing the water absorption of the film. Thus, the elongation of a film increases substantially linearly from around 300% to 4,000% where 9% of plasticizer is added. So far as the biological activity of the plasticizer is concerned, it is said not to be a health risk although prolonged exposure may well result in irritation of the skin and mucous membrane.

The same disadvantages also apply to the following two publications. Polish patent **PL 119091** describes a non-toxic and non-inflammable adhesive for ceramics and plastics which, in addition to an acrylate/styrene dispersion, contains polypropylene glycol alkylphenyl ether, fillers, organic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

solvents and water.

German patent **DE 36 38 224** describes an elastic sealing material which contains a styrene/butadiene rubber, an  $\alpha$ -methyl styrene polymer, solvents, such as hydrocarbons and aromatic hydrocarbons, and polypropylene glycol alkylphenyl ether.

Czechoslovakian patent **CS 259825** describes a contact adhesive for labels and tapes which mainly contains a copolymer of acrylates, unsaturated carboxylic acids and, optionally, styrene, alkyl styrene or vinyl acetate. Other components are organic solvents, plasticizers such as, for example, polyethylene glycol and polypropylene glycol.

Against the background of this prior art, the problem addressed by the present invention was to provide a toxicologically safe composition of a styrene polymer and a plasticizer free from aromatic constituents which would be suitable for use as a binder and which would provide acceptable adhesion.

The solution provided by the invention is defined in the claims and is characterized in that the styrene polymer contains a relatively large quantity of styrene while the plasticizer is a fatty compound.

The styrene polymer contains styrene or methyl styrene in a quantity of, preferably, more than 30% by weight, in particular more than 50% by weight and, above all, more than 80% by weight of the monomers. Comonomers of styrene or methyl styrene can be acrylates and methacrylates containing 1 to 12 carbon atoms in the alcohol component and, more particularly, 2 to 8 carbon atoms. The acrylates may also contain reactive groups for subsequent crosslinking. Corresponding reactive groups may also contain vinyl comonomers, for example a silane group. The  $\text{Si}(\text{Alk})_3$  group may be attached to the vinyl group either directly or by a  $(\text{CH}_2)_n$  radical where  $n$  may be a number of 2 to 6 and preferably has a value of 3 or 0. The alkyl groups may contain 1 to 4 carbon atoms and preferably 1 or 2 carbon atoms. Other comonomers can be vinyl esters, maleic acid esters (again containing 1 to 12 and preferably 2 to 8 carbon atoms in the alcohol component),

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ethylene, acrylamide, acrylic acid, butadiene, acrylonitrile both individually and in the form of mixtures. The molecular weight is above 100,000 g/mole. Commercially available styrene copolymers are: Acronal 290 D, Scopacryl D 343, Ubatol VAF 1539, Acronal S 360 D, Scopacryl PAA D 8875, Acronal S 400, Acronal S 401, Styrofan A 900, Rhodopas DS 913, Joncryn 678, Vinnapas LL 6010 and SAF 54, Neocryl A 621 (styrene/acrylate copolymer), Pliotec LS 1 (styrene/butyl acrylate/methacrylic acid terpolymer), Mowilith DM 611, Mowilith DM 680, Styropor P 555 (pure styrene), Buna EM 2116, Styrolux 684 D, Rhodopas SB 012, (styrene/butadiene copolymer), Novodur P2M, Synthomer VL 10286 (styrene/butadiene/acrylonitrile terpolymer).

The styrene copolymers may be produced by known methods, more particularly by emulsion or bead polymerization. These processes give aqueous dispersions with a concentration of around 40 to 70% by weight of styrene copolymer. However, the styrene copolymers may also be produced in bulk or solution.

It may be regarded as surprising that these aromatic polymers are compatible with the aliphatic fatty compounds. It may also be regarded as surprising - in view of the constant need (see adhesive tubes) to dry and degrease the substrate surfaces to ensure firm adhesion - that strength is hardly affected in the process. This is particularly surprising insofar as the content of fatty compounds is not just a few percent, but generally from 0.5 to 60% by weight, preferably from 10 to 50% by weight and, more preferably, from 15 to 40% by weight, based on the binder. The tensile shear strength of adhesives is still  $> 1$ , preferably  $> 2$  and, more preferably,  $> 4$  N/mm<sup>2</sup> for beechwood.

"Fatty compounds" in the context of the invention are fatty acids, fatty alcohols and derivatives thereof. Their molecular weight is generally above 100 and preferably above 200. The upper limit is 20,000 and preferably 300 to 1,500.

"Fatty acids" in the context of the invention are acids which contain one

THIS PAGE BLANK (USPTO)

or more carboxyl groups (-COOH). The carboxyl groups may be attached to saturated, unsaturated, unbranched or branched alkyl radicals containing more than 8 carbon atoms and, in particular, more than 12 carbon atoms. In addition to the -OH, -SH, -C=C-, -COOH, amino, anhydride groups or epoxide groups described above, they may contain other groups, such as ether, ester, halogen, amide, amino, urethane and urea groups. However, carboxylic acids, such as native fatty acids or fatty acid mixtures, dimer fatty acids and trimer fatty acids are preferred. Specific examples of the fatty acids apart from the saturated types are, in particular, the monounsaturated or polyunsaturated acids palmitoleic, oleic, elaidic, petroselic, erucic, ricinoleic, hydroxymethoxystearic, 12-hydroxystearic, linoleic, linolenic and gadoleic acid.

Products emanating from the guerbetization of linear saturated or unsaturated fatty alcohols with subsequent oxidation may also be used as fatty acids. Examples include 2-ethyl hexanoic acid, 2-butyl octanoic acid, 2-hexyl decanoic acid, 2-decyl tetradecanoic acid, 2-tetradecyl octadecanoic acid, 2-hexadecyl-C<sub>20</sub>-acid or mixtures thereof. In addition, isostearic acid as a secondary product of the dimerization of fatty acids is also suitable.

In addition to the naturally occurring fatty acids, polyhydroxyfatty acids may also be used. They may be obtained, for example, by epoxidation of unsaturated fats and oils or esters of fatty acids with alcohols, ring opening with H-active compounds, for example alcohols, amines and carboxylic acids, and subsequent saponification. The fats or oils required as starting material may be both of vegetable origin and of animal origin or may optionally be obtained by particular petrochemical syntheses.

The fatty acids may also be derived from oil- and fat-based raw materials obtainable, for example, by ene reactions, Diels-Alder reactions, transesterifications, condensation reactions, grafting (for example with maleic anhydride or acrylic acid, etc.) and epoxidations. Examples of corresponding raw materials are: a) epoxides of unsaturated fatty acids, such as palmitoleic

THIS PAGE RI ANK (USPTO)



acid, oleic acid, elaidic acid, petroselic acid, erucic acid, linoleic acid, linolenic acid, gadoleic acid; b) reaction products of unsaturated fatty acids with maleic acid, maleic anhydride, methacrylic acid or acrylic acid; c) condensation products of hydroxycarboxylic acids, such as ricinoleic acid or  
5 12-hydroxystearic acid, and polyhydroxycarboxylic acids.

Not all the fatty acids described above are stable at room temperature. If necessary, therefore, derivatives of the above-mentioned fatty acids, such as esters or amides, may be used for the purposes of the invention.

One preferred embodiment of the invention is characterized by the use  
10 of esters or partial esters of the above-mentioned fatty acids with monohydric or polyhydric alcohols. "Alcohols" in the present context are understood to be hydroxyl derivatives of aliphatic and alicyclic saturated, unsaturated, unbranched or branched hydrocarbons. Besides monohydric alcohols, this definition also encompasses the low molecular weight hydroxyfunctional  
15 chain extending or crosslinking agents known per se from polyurethane chemistry. Specific examples of low molecular weight types are methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol, decanol, octadecanol, 2-ethyl hexanol, 2-octanol, ethylene glycol, propylene glycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, 2,3-butylene glycol, hexamethylenediol, octamethylenediol,  
20 neopentyl glycol, 1,4-bis-hydroxymethyl cyclohexane, Guerbet alcohol, 2-methyl propane-1,3-diol, hexane-1,2,6-triol, glycerol, trimethylol propane, trimethylol ethane, pentaerythritol, sorbitol, formitol, methyl glycoside, butylene glycol, the dimer and trimer fatty acids reduced to alcohols. Alcohols derived from pine resins, such as abietyl alcohol, may also be used  
25 for the esterification reaction.

Instead of alcohols, it is also possible to use OH-containing tertiary amines, polyglycerol or partly hydrolyzed polyvinyl esters.

In addition, polycarboxylic acids or hydroxycarboxylic acids may be added for the oligomerization reaction. Examples of such acids are oxalic  
30 acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, fumaric acid, glutaric acid,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

adipic acid, suberic acid, sebacic acid, 1,11-undecanedioic acid, 1,12-dodecanedioic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, hexahydrophthalic acid, tetrahydrophthalic acid or dimer fatty acid, trimer fatty acid, citric acid, lactic acid, tartaric acid, ricinoleic acid, 12-hydroxystearic acid. Adipic acid is preferably used.

5 Examples of suitable esters besides the partly saponified fats, such as glycerol monostearate, are preferably the natural fats and oils of rape (new and old), sunflowers, soya, linseed, castor, coconuts, oil palms, oil palm kernels and oil trees and methyl esters thereof. Preferred fats and oils are, 10 for example, beef tallow with a chain distribution of 67% oleic acid, 2% stearic acid, 1% heptadecanoic acid, 10% saturated C<sub>12</sub> to C<sub>16</sub> acids, 12% linoleic acid and 2% saturated acids containing more than 18 carbon atoms or, for example, the oil of new sunflowers (NSf) with a composition of around 80% oleic acid, 5% stearic acid, 8% linoleic acid and around 7% palmitic acid. 15 The corresponding epoxides and reaction products with maleic anhydride, for example, may of course also be used. Other examples are partly and completely dehydrated castor oil, partly acetylated castor oil, ring opening products of epoxidized soybean oil with dimer fatty acid.

In addition, fatty acid esters and derivatives thereof obtainable by 20 epoxidation may also be used. Examples of such esters are soybean oil fatty acid methyl ester, linseed oil fatty acid methyl ester, ricinoleic acid methyl ester, epoxystearic acid methyl ester, epoxystearic acid-2-ethylhexyl ester. Preferred glycerides are triglycerides, for example rapeseed oil, linseed oil, soybean oil, castor oil, partly and completely dehydrated castor oils, partly 25 acetylated castor oil, soybean oil epoxide, linseed oil epoxide, rapeseed oil epoxide, epoxidized sunflower oil.

Epoxidized triglycerides of unsaturated fatty acids ring-opened with nucleophiles are preferably used. Nucleophiles are understood to be alcohols such as, for example, methanol, ethanol, ethylene glycol, glycerol or 30 trimethylol propane, amines such as, for example, ethanolamine, diethanol-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

amine, triethanolamine, ethylenediamine or hexamethylenediamine or carboxylic acids such as, for example, acetic acid, dimer fatty acid, maleic acid, phthalic acid or a mixture of C<sub>6-36</sub> fatty acids.

5 The fats and oils (triglycerides) may be used both in native form and after thermal and/or oxidative treatment or in the form of the derivatives obtainable by epoxidation or by the addition of maleic anhydride or acrylic acid. Specific examples are palm oil, peanut oil, rapeseed oil, cottonseed oil, soybean oil, castor oil, partly and completely dehydrated castor oils, partly acetylated castor oils, sunflower oil, linseed oil, stand oils, blown oils,  
10 epoxidized soybean oil, epoxidized linseed oil, rapeseed oil, coconut oil, palm kernel oil and tallows.

Other suitable derivatives of the above-mentioned fatty acids are the amides which may be obtained by reaction with primary and secondary amines or polyamines, for example with monoethanolamine, diethanolamine,  
15 ethylenediamine, hexamethylenediamine, ammonia.

"Fatty alcohols" in the context of the invention are understood to be compounds which contain one or more hydroxyl groups. The hydroxyl groups may be attached to saturated, unsaturated, unbranched or branched alkyl radicals containing more than 8 carbon atoms and, in particular, more than  
20 12 carbon atoms. In addition to the -SH, -C=C-, -COOH, amino, anhydride groups or epoxide groups required for subsequent reaction with the alkylene oxides, they may contain other groups, for example ether, ester, halogen, amide, amino, urea and urethane groups. Specific examples of the fatty alcohols according to the invention are ricinoleyl alcohol, 12-hydroxystearyl  
25 alcohol, oleyl alcohol, erucyl alcohol, linoleyl alcohol, linolenyl alcohol, arachidyl alcohol, gadoleyl alcohol, erucyl alcohol, brassidyl alcohol, dimerdiol (= hydrogenation product of dimer fatty acid methyl ester).

Branched alcohols, so-called Guerbet alcohols, emanating from the condensation of linear, saturated or unsaturated alcohols may also be used.  
30 Examples of Guerbet alcohols are 2-ethyl hexanol, 2-butyl octanol, 2-hexyl

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

decanol, 2-tetradecyl octadecanol, 2-hexadecyl-C<sub>20</sub>-alcohol, also isostearyl alcohol and mixtures resulting from the guerbetization of technical alcohols.

Symmetrical and asymmetrical ethers and esters with mono- and polycarboxylic acids may be used as derivatives of the fatty alcohols.

5 Monocarboxylic acids are understood to be formic, acetic, propionic, butyric, valeric, caproic, oenanthic, caprylic, pelargonic, capric, undecanoic, lauric, tridecanoic, myristic, pentadecanoic, palmitic, margaric, stearic, nonadecanoic, arachic, behenic, lignoceric, cerotic and melissic acid. Polycarboxylic acids are, for example, oxalic acid, adipic acid, maleic acid, tartaric acid and  
10 citric acid. At the same time, the fatty acids described above, for example oleic acid oleyl ester, may be used as the carboxylic acid.

The fatty alcohols may also be etherified, more especially with polyhydric alcohols, for example alkyl polyglycosides, dimer diol ethers.

The ratio by weight of the styrene polymer to the plasticizing fatty  
15 compound is 100:0.5 to 50, preferably 100:2.5 to 40 and, above all, 100:7.5 to 15.

Besides these two key components, the binders according to the invention may contain other ingredients, for example antioxidants, pigments, fillers, plasticizers, preservatives, defoamers, film-forming agents, fragrances,  
20 water, adhesion promoters, solvents, dyes, flameproofing agents, flow controllers, resins, tackifiers, viscosity regulators, dispersion aids (for example sodium or ammonium salt of polyacrylic acid), emulsifiers (for example alkyl ether phosphates and sulfosuccinates) and thickeners (for example MC, HEG).

25 Suitable resins are polyisobutylene or polybutylene (for example Hyvis 10, a product of BP), pine resins and derivatives (esters, hydrogenated products, abietyl alcohol), acrylate resins, phenolic resins, terpene/phenol resins, polyterpenes, epoxy resins, hydrocarbon resins, indene/coumarone resins and melamine resins.

30 Examples of suitable antioxidants are phosphorous acid and salts

THIS PAGE BLANK (USPTO)



thereof, hypophosphorous acid and salts thereof, ascorbic acid and derivatives thereof (especially ascorbyl palmitate), tocopherol and derivatives thereof, mixtures of ascorbic acid derivatives and tocopherol derivatives, sterically hindered phenol derivatives, especially BHA (tert.butyl-4-methoxyphenol) and BHT (2,6-ditert.butyl-4-methylphenol), gallic acid and derivatives thereof, especially alkyl gallates, aromatic amines, for example diphenylamine, naphthylamine and 1,4-phenylenediamine, dihydroquinoline, organic sulfides and polysulfides, dithiocarbamates and mercaptobenzimidazole.

5

Examples of viscosity regulators are cellulose ethers, hydrogenated castor oil, highly dispersed silicas and ionic and nonionic thickeners such as, for example, polyacrylic acid and associated thickeners.

10

Suitable fillers and pigments are chalk, heavy spar, kaolin, carbon black, gypsum, aerosil, silica gel, kaolins, talcum, graphite, metal oxides of aluminium, iron, zinc, titanium, chromium, cobalt, nickel, manganese, etc., optionally as mixed oxides, chromates, molybdates, carbonates, silicates, aluminates, sulfates, native fibers, cellulose, wood chips, phthalocyanines and silica flour.

15

In a preferred embodiment, the fatty compounds are used as sole plasticizers. In particular, no polyalkylene oxides or oleochemical derivatives thereof are used as plasticizers.

20

The binder according to the invention is generally prepared from the starting materials as follows:

The plasticizer according to the invention may be added to the polymer or to the polymer dispersion after, during or before the polymerization reaction. The formulations are generally produced by initially introducing the polymer or the polymer dispersion and then adding the other components with stirring (optionally at elevated temperature).

25

The binder may be liquid, paste-like or solid at room temperature (20°C). In one particular embodiment, it is liquid and best assumes the form of an aqueous dispersion with a solids content of 20 to 85% by weight,

30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

preferably 35 to 80% by weight and more preferably 45 to 75% by weight.

The solids content for emulsions or suspensions of the binder according to the invention is between 20 and 75% by weight and preferably between 40 and 60% by weight.

5           The plasticizers according to the invention can generally bring about the following changes to the styrene polymer:

- The glass transition temperature is reduced.
- The copolymer is tackified.
- The viscosity is partly increased and partly reduced.
- 10   - Breaking elongation is drastically increased.
- Elongation under maximal force is also greatly increased which is indicative of rubber-elastic behavior.

However, it is of particular importance that these effects are permanent, i.e. no migration of the plasticizer was observed after 3 weeks at 60°C. This is confirmed by the following test: the films were stored between sheets of  
15   silicone paper for 3 weeks at 60°C and were evaluated for staining of the paper at intervals of 3 days.

By virtue of these properties, the compositions according to the invention are suitable as binders for the production of adhesives, sealing  
20   compounds and coating compositions.

Specific examples of adhesives are hotmelt adhesives, solvent-based adhesives, dispersion adhesives, assembly adhesives, pressure-sensitive and contact adhesives and also redispersion powders, multipurpose adhesives and adhesive sticks. Materials which may be bonded with these  
25   adhesives include paper, paperboard, wood, textiles, wall coverings, tiles, labels, leather, rubber, plastics, glass, ceramic and metal. Examples of coatings include plastisols, dispersion paints and the insulation of roofs. The sealing compounds may be used both in the building industry and in the automotive industry. The composition according to the invention may also be  
30   added to hydraulic binders, for example cement or gypsum, to elasticize them

THIS PAGE BLANK (USPTO)

or improve their adhesion.

The invention is illustrated by the following Examples:

### Examples

5

#### Series A

##### I. Starting materials

1. Acronal 290 D = 50% aqueous dispersion of a styrene/butyl acrylate  
copolymer (anionic)
- 10 2. SO-Epoxy = epoxidized soybean oil
3. SO-Epoxy DFA = reaction product of epoxidized soybean oil with dimer  
fatty acid in coco-2-ethylhexyl ester,
4. MeRi = ricinoleic acid methyl ester,
5. MeTiO5 = oleic acid methyl ester
- 15 6. OLM-Epoxy = oleic acid methyl ester, epoxidized
7. MPG-Ester = ester of head-fractionated fatty acid with monophenyl  
glycol
8. CEH = coco-2-ethylhexyl ester,
9. RME = rapeseed oil fatty acid methyl ester

20

##### II. Production of the compositions

100 Parts by weight of Acronal 290 D were mixed with the quantities  
of fatty compounds shown in the Table in a glass beaker for 30 minutes at  
60°C until the dispersion appeared homogeneous.

25

##### III. Testing of the compositions

The samples tested were produced as follows: the modified disper-  
sions were introduced into molds and placed in an incubating cabinet at 40°C  
to form films, stored for 7 days in a standard conditioning atmosphere  
30 (23°C/50% air humidity) and then measured.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The solids concentration (SC) was determined as follows: 5 to 10 g of the sample were placed in an aluminium dish and heated for 2 hours at 120 to 130°C. The sample was then reweighed.

Viscosity (visc.) was determined as follows: Brookfield RVT (20°C).

5        Elongation was determined under the following conditions: Instron 4302, automatic material testing system series IX, sample width 5 mm, sample thickness 1 mm, sample length 15 mm, traction rate 200 mm/min. elongation under maximum force and at break was determined. The force indicates the breaking stress.

10        The compatibility of the components (exudation) was determined as follows: the films were stored between sheets of silicone paper at 60°C and, after 3 weeks, were evaluated for staining of the paper.

15        The glass transition temperature (TG) was determined as follows: measuring cell DSC 910 with DuPont 2100, Al crucible with cover, 3 l/h N<sub>2</sub> 20 K/min.

Contact tackiness (CT) was determined as follows: a steel ball (diameter 20 mm, weight 32.25 g) rolled down a ramp (height 26 mm, length 115 mm) onto a film of the composition according to the invention. The distance travelled along the polymer film was measured (in mm).

20        The individual results are set out in the Table and show the following:

- The aliphatic plasticizers are compatible with the aromatic copolymers (no exudation).
- The glass transition temperature is greatly reduced. Values below -10°C and even below -20°C are obtained.
- 25        - The compositions were tackified by an addition of around 10%.
- In general, viscosity is greatly increased although it may remain the same or may even fall.
- Elongation at break increases, in some cases very considerably.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Table 1

Sample No.	Additive type	Quantity %	SC	Visc. (mPas)	Elongation at max. force %	Elongation at break %	Force N/mm <sup>2</sup>	Exudation	TG	BS
1.	None	0	51.25	7500	1598		57.80	No	21	
2.	SO-Epox	15	59.10	25000		5252		No	-20	
3a.	SO-Epox/DFA	2.5	51.38	20000	4133	4140	39.90			
3b.	SO-Epox/DFA	5	53.41	35000	5519	5522	19.60			
3c.	SO-Epox/DFS	7.5		60000	5569	5564	12.30		2	
3d.	SO-Epox/DFA	15		68000	7240	7245	5.00		-9	47
3e.	SO-Epox/DFA	20		58000	7091	11340	3.70		-15	
4.	Paint-quality linseed oil	7.5	55.90	36000	4886	4891	8.70			
5.	MeRi	15	56.85	83000	1798	4840	2.10	No		11
6.	OLM	7.5	52.24	17500	5893	5881	5.80	No		15

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Table 1 continued

Sample No.	Additive type	Quantity %	SC	Visc. (mPas)	Elongation at max. force %	Elongation at break %	Force N/mm <sup>2</sup>	Exudation	TG °C	BS
7.	OLM-Epox	7.5	53.55	29500	4401	4406	6.50	No		26
8.	MPG-Ester	7.5	53.41	28000	1736	3321	5.50	No		30
9.	CEH	15		26750	6455	9975	3.20	No		
10.	Castor oil	7.5	58.53	44000	4609	4620	10.50		-2	
11.	RME	15	52.33	35000	6244	8915	3.00	No		
12.	Rapeseed oil	7.5	55.23	36000	5032	5032	22.10			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Series B

92.5 Parts by weight of Acronal 290 D were mixed with 7.5 parts by weight of fatty compounds as in series A and the resulting mixture was processed to form a film. The following results were obtained:

5					
	Fatty compound	Visc. (mPas)	Film properties	Wet tack	TG (°C)
10					
	Lauric acid methyl ester	36000	Transparent, highly tacky	Very stringy	-11
15					
	Myristic acid methyl ester	37000	Transparent, highly tacky	Very stringy	-13
	Palmitic acid methyl ester	40000	Transparent, slightly tacky	No	-15
20					
	Stearic acid methyl ester	20000	Slightly cloudy, non-tacky	No	-10

Series C

25 90 Parts by weight of Acronal 290 D were mixed with 10 parts by weight of fatty compounds in a glass beaker for 30 minutes at 60°C until the dispersion appeared homogeneous. Films were then formed by introducing the dispersions into molds at 40°C and storing the molds in a drying cabinet for 7 days at 23°C/50% relative air humidity.

30 In the following cases, the films were extremely tacky, rubber-elastic and transparent: glycerol tricaprylate, ring opening product of epoxystearic acid methyl ester with methanol or acetic acid and dimer fatty acid dimethyl

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ster.

The films were slightly tacky, transparent and rubber-elastic in the following cases: reaction product of epoxystearic acid methyl ester with succinic acid, with glycol (2:1) and with ricinoleic acid butyl ester and also with erucic acid methyl ester.

Tacky, transparent and rubber-elastic films were obtained with Ocenol 90/95 (acetylated). Ocenol is an unsaturated C<sub>18</sub> fatty alcohol with an iodine value of 90 to 95.

Slightly clouded, extremely tacky and rubber-elastic films were obtained with reaction products of epoxystearic acid methyl ester with trimethylol propane (TMP, 3:1) or with succinic acid monomethyl ester (1:1).

None of the films "exuded" the plasticizer. To this end, the films were placed between sheets of silicone paper at 60°C and, after 3 weeks, the paper was examined for fatty stains.

#### Series D

3 Parts by weight of epoxystearic acid methyl ester were added with stirring to 7 parts by weight of Mowilith DM 680 (aqueous dispersion of homopolystyrene) and stirred for 30 minutes at 60°C. The homopolystyrene was thus rendered extremely tacky and rubber-elastic. The viscosity of the dispersion at 20°C was only 1850 mPas. By contrast, a comparison test in which dibutyl phthalate was used as plasticizer produced a viscosity of 5500 mPas at 20°C. Homogeneous films could not be formed. The product was brittle and friable.

#### Series E

I. Dissolving behavior of pine resins in fatty acid esters:

8 Parts of non-crystallizing balsamic resin (Resitherm CA) were dissolved at 80°C in 2 parts of various oleochemical substances and monophenyl glycol (as reference). The viscosity was then measured at that

THIS PAGE BLANK (USPTO)



temperature and, after cooling to room temperature, the solution was evaluated for consistency.

Table 3

5		Sample No.	Solvent	Viscosity at 80°C (Brookfield, RVT)	Consistency at room temperature
10		1	Myristic acid methyl ester	550	Medium viscosity
		2	Oleic acid methyl ester	625	Highly viscous to solid
15		3	Epoxystearic acid methyl ester	750	Highly viscous to solid, separates
		4	Ricinoleic acid methyl ester	900	Highly viscous to solid
		5	Coco-2-ethylhexyl ester	800	Highly viscous to solid
20		6	Lauric acid methyl ester	275	Medium viscosity
		7	Palmitic acid methyl ester	600	Highly viscous to solid
25		8	Epoxystearic acid 2-ethylhexyl ester	525	Highly viscous to solid, separates
		9	Monophenyl glycol	475	Medium viscosity

30           The tests show that, besides their plasticizing effect on styrene polymers, the fatty derivatives, more especially those with low molecular weights of 200 to 400 and with one or more ester functions, have excellent dissolving properties for the pine resins normally used in flooring adhesives.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## II. Use of the resin solutions in flooring adhesives

1. Basic mixture		<u>Parts by weight</u>
	Styrene acrylate (50% SC)	24.0
5	Dispersion auxiliaries and emulsifiers	2.5
	Defoamer	0.02
	Preservative	0.02
	Butyl triglycol	1.0
	Water	5.0
10	Acrylate thickener (25% SC)	0.2
	Filler (chalk)	48.0
	Resin solution	16.0
	Water	See Examples
15	Total:	See Examples
		=====

2. Resin solution		Example 1	Example 2	Example 3
20	Pine resin	85.0	85.0	85.0
	Rapeseed oil	15.0	0.0	0.0
	Lauric acid methyl ester	0.0	15.0	0.0
	Myristic acid methyl ester	0.0	0.0	15.0
25	Water	1.1	1.7	1.0
	Total:	97.84	98.44	97.74
		=====		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 3. Properties:

	Viscosity; Haake VT 181 [mPas]	13600	14000	10400
	pH Value	7.0	7.2	7.1
	Solids content (105°C, 24 h)	76.1	75.6	76.2
5	Open time [mins.]	20	20	25
	Peel resistance DIN 53278 [N/cm]:			
	- Textile covering with foam backing	MF	MF	MF
	- Textile covering with synth. secondary backing	13	12	10

10

MF = Material failure in the covering

Series F

15        10 g of the fatty compound are added to 90 g of a dispersion of styrene/butyl acrylate copolymer (Acronal 290 D, a product of BASF) and mixed for 1.5 mins. with an Ultra-Turrax T 25 at a rotational speed of 240 001/min. A film was cast from the mixture by exposure to ambient air at room temperature. The following results were obtained after storage for 6 weeks.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Table 4: Modified Acrylate Dispersions**

Sample No.	Additive	Clouding	Hardness	Elasticity	Resilience	Ultimate tensile strength	Tackiness
7	None	None	Hard	Very low	Slight	Very high	None
8	Ca Stearate	Opaque	Hard	Very low	-	High	None
9	Glycerol monooleate	Slightly cloudy	Soft	High	High	High	Medium
10	Castor oil	Slightly cloudy	Soft	High	High	Medium	Medium
11	Soybean oil	Opaque	Soft	Medium	Medium	Medium	Medium
12	Dericolenöl 70 <sup>a)</sup>	Opaque	Soft	Medium	Medium	Medium	Slight
13	Paint-quality linseed oil	Clear	Soft	Medium	Medium	Medium	Medium
14	Sovermol-POL-1068-1 <sup>b)</sup>	Slight	Soft	High	High	High	Slight

<sup>a)</sup> Dericolenöl 70 = Partly dehydrated castor oil (Henkel KGaA)

<sup>b)</sup> Sovermol-POL-1068-1 = Reaction product of soybean oil epoxide and methanol (Henkel KGaA)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Series G

The following composition (in % by weight) is eminently suitable for use as a joint sealing compound:

5	28.45 Acronal 290 D
	3.00 epoxystearic acid methyl ester
	65.00 chalk
	0.25 ammonia
	2.00 water
10	1.00 TiO <sub>2</sub>
	0.30 wetting agent

After storage for 4 weeks in a standard conditioning atmosphere, test specimens were produced and tested in accordance with DIN 18540.

15 Resilience amounts to 22% when the test specimen is stretched by 100% and allowed to relax for 1 hour after 24 hours at room temperature.

Elongation at break and the E 100 modulus were determined in accordance with DIN EN 28339, method A, at 23°C. The following results were obtained (the E 100 modulus is the stress/strain value at 100%  
20 elongation)

	Elongation at break [%]	E 100 Modulus
Concrete	120	0.04
25 Wood	130	0.05
PVC	105	0.015
Aluminium	185	0.06

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**CLAIMS**

1. Binders based on homopolymers or copolymers of styrene, characterized by a content of fatty compounds.
2. Binders as claimed in claim 1, characterized by a content of 0.5 to 60%  
5 by weight, preferably 10 to 50% by weight and more preferably 15 to 40% by weight of fatty compounds, based on the binder as a whole.
3. Binders as claimed in claim 1 or 2, characterized by derivatives of fatty acids or fatty alcohols, more especially triglycerides of higher fatty acids and preferably natural fats and oils as the fatty compounds.
- 10 4. Binders as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that they are based on a physically and/or chemically setting polymer with a molecular weight of 8,000 to 2,000,000, preferably 10,000 to 800,000 and more preferably 30,000 to 300,000.
5. Binders as claimed in at least one of the preceding claims, characterized  
15 in that more than 30% by weight and, in particular, more than 50% by weight of styrene is present in the styrene polymer.
6. Binders as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that they are liquid or spreadable at 20°C and, in particular, assume the form of an aqueous dispersion with a solids content of 20 to 85% by  
20 weight, preferably 35 to 80% by weight and more preferably 45 to 75% by weight.
7. A process for the production of the binders claimed in at least one of claims 1 to 6, characterized in that the fatty compound is added to the styrene  
25 polymer, more particularly to an aqueous dispersion of the styrene polymer, before, during or after its production.
8. The use of the binders claimed in at least one of claims 1 to 6 for bonding, coating and sealing.
9. The use claimed in claim 8, characterized by the bonding, coating and sealing of wood, paper, paperboard, wall coverings, more especially  
30 wallpapers, cork, leather, felt, textiles, plastics, more especially floor

6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

coverings of PVC, linoleum and polyolefins in the form of sheeting or flat textile materials, mineral substrates, more especially glass, quartz, slags, rock and ceramics, and metals, more particularly with different elastic behavior or different thermal expansion coefficients of the substrates.

- 5 10. The use claimed in claim 8 or 9, characterized in that the sealing compound is a joint sealing compound.

lf

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**Abstract**

**Polystyrene Binders**

The invention relates to polystyrene binders modified by fatty compounds. The fatty compounds used are, in particular, esters of fatty acids or fatty alcohols, more especially triglycerides of higher fatty acids, preferably natural fats and oils. They may be added to the binder in high concentrations without adversely affecting the properties of the binder. However, their addition is of advantage in regard to the wetting properties, resistance to water and, above all, hardness. Dispersion adhesives, hotmelt adhesives and sealing compounds in particular can be improved with the binders according to the invention.

THIS PAGE BLANK (USPTO)